云 南 植 物 研 究　2007，29 (1)：125～128
Acta Botanica Yunnanica

罗平产生姜的化学成分

彭卫新[1]，**张阳德**[1]，**杨　科**[1]，**肖业成**[2]

（1 中南大学生物医学工程研究院，湖南 长沙　410011；2 浏阳拓康生物医药科技有限公司，湖南 长沙 410016）

摘要：从生姜（*Zingiber officinale* Rosc.）的根茎中分离得一个骨架新颖的天然产物，经波谱鉴定为一个新的生姜内酯（**1**），同时分离得到 7 个已知化合物，分别为 6-姜烯酚（**2**），1-去氢姜二酮（**3**），6-姜磺酸（**4**），3，5-二酮-1，7-二-{(3-甲氧基-4-羟基)-苯基}-庚烷（**5**），姜酮 A（**6**），β-谷甾醇（**7**）和豆甾醇（**8**）。

关键词：生姜；生姜内酯；姜辣素；二芳基庚烷；姜磺酸

中图分类号：Q 946　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：0253-2700 (2007) 01-125-04

Chemical Constituents of *Zingiber officinale* (Zingiberaceae)

PENG Wei-Xin[1]，ZHANG Yang-De[1]，YANG Ke[1]，XIAO Ye-Cheng[2]

（1 *Biomedical and Engineering Institute of Central South University*，Changsha 410011，China；
2 *Liuyang Tocanbio Co. Ltd.*，Changsha 410016，China）

Abstract: One new natural product，zingiberolide（**1**），together with seven known compounds，shogaol（**2**），1-dehydrogingerdione（**3**），6-gingesulfonic acid（**4**），3，5-dione-1，7-bis（4-hydroxy-3-methoxyphenyl）heptane（**5**），gingerenone A（**6**），β-sitosterol（**7**）and stigmastero1（**8**）were isolated from the rhizomes of *Zingiber officinale* Rosc. Their structures were identified by spectral analysis and comparison with literature data.

Key words: *Zingiber officinale*；Zingiberolide；Gingerols；Diarylheptanoids；6-gingesulfonic acid

生姜（*Zingiber officinale* Rosc.）为姜科姜属植物，药用根茎，为多年生草本植物，在我国主产于四川和贵州，全国各地均有栽培。生姜性辛、热，归脾、胃、肺经，具有温中逐寒、回阳通脉之功效，主治心腹冷痛、吐泻、肢冷脉微、寒饮喘咳、风寒湿痹、阳虚吐、衄、下血等症（江苏新医学院，1977）。

对其化学成分和生物活性的研究，从上世纪 60 年代一直持续到现在，不断有新成分和新的生物活性被发现，先后从姜中分离得到姜醇、姜烯、二芳基庚烷类，姜磺酸类和单萜糖苷类等类型的化合物（Kikuzaki and Nakatani，1996）。

为了更好的开发利用云南生姜资源，现报道我们对采自云南罗平生姜的研究结果。从中分离鉴定了八个化合物，包括一个新的生姜内酯（**1**），以及 7 个已知化合物，分别为 6-姜烯酚（**2**），1-去氢姜二酮（**3**），6-姜磺酸（**4**），3，5-二酮-1，7-二-{(3-甲氧基-4-羟基)-苯基}-庚烷（**5**），姜酮 A（**6**），β-谷甾醇（**7**）和豆甾醇（**8**）。

1　结构鉴定

化合物（**1**）：白色针状结晶，高分辨质谱给出其分子式为 $C_{13}H_{18}O_4$（238.1200，Calcd.：238.1205）。^{13}C NMR，DEPT 和 ^{1}H NMR 谱表明有 3 个甲基，3 个亚甲基，3 个次甲基，4 个季碳（Table 1）。^{13}C NMR 在 δ 165.0 和 164.5 的两个季碳信号提示有两个羰基，δ 84.9 和 80.5 提示有两个含氧季碳，在 ^{13}C NMR 低场区无其它碳信号和连氧的碳信号，因此推测可能有两个内酯羰基。

收稿日期：2006-07-30，2006-09-02 接受发表

作者简介：彭卫新（1979-）女，现为中南大学生物医学工程研究院在读硕士研究生，主要从事天然产物的提取、分离及其结构鉴定等工作。E-mail：iris20042004@sina.com；电话：13787784437

在HMBC谱（Table 1）中，Me-9（δ 1.47）与C-8（δ 84.9），C-10（δ 26.2）和C-12（δ 164.5）相关，Me-10（δ 1.40）与C-8（δ 84.9）和C-9（δ 28.8）相关，以及H-11（δ 3.53）与C-12（δ 164.5）和C-13（δ 165.0）相关，可以推测出片断**1a**。此外，在HMBC谱中，观察到Me-1（δ 1.44）和C-2（δ 80.5），C-3（δ 35.4），C-7（δ 36.5）相关，H-4（δ 2.94）和C-2（δ 80.5），C-3（δ 35.4），C-5（δ 39.1），C-6（δ 18.4）相关，H-5（δ 1.77）和C-6（δ 18.4），C-7（δ 36.5）相关，可以推测出片断**1b**。

最后通过Me-9（δ 1.47）和Me-10（δ 1.40）与C-5（δ 39.1），H-11（δ 3.53）与C-4（δ 28.2），Me-1（δ 1.44）和C-13（δ 165.0）的相关将片断**1a**和**1b**连接起来得到如图所示的结构。

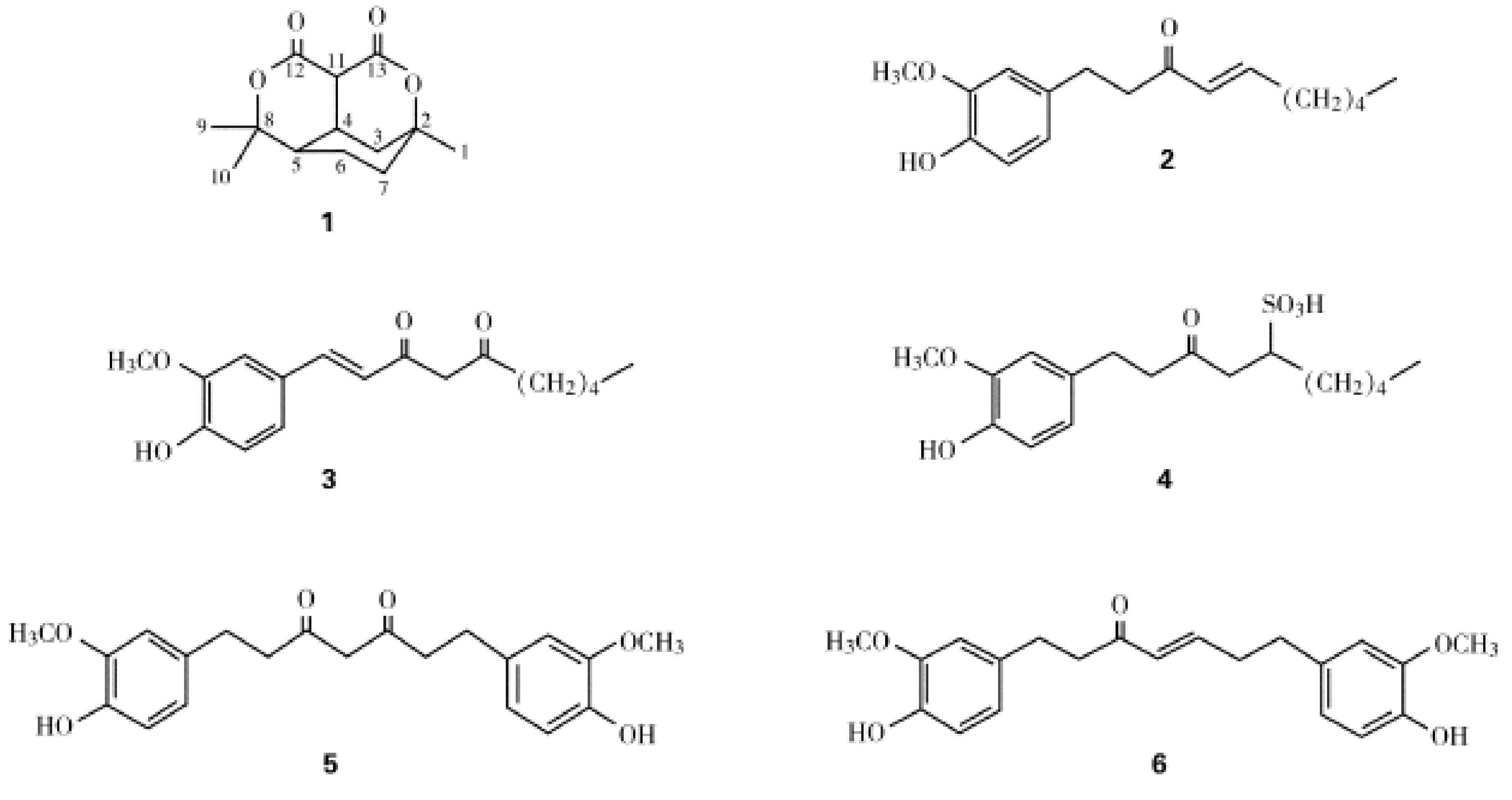
化合物**1**中存在四个手性中心，其相对构型通过^{1}H NMR及其偶合常数来确定。5位上的质子的具有较大的偶合常数12.8 Hz，可推断5位质子为竖立键，4位上的质子的偶合常数3.2，6.4 Hz，可推断4位上的质子处于平伏位置，根据结构的稳定性，2位上的甲基应该处于平伏键。因此，化合物**1**的结构鉴定为如图所示，命名为生姜内酯（zingiberolide）。

2 实验部分

NMR测定所用仪器为Bruker AMX-500核磁共振仪和Bruker AMX-400核磁共振仪（内标为TMS）；MS测定使用ZAB-HS质谱仪和VG Auto-Spec3000质谱仪；Sephadex LH-20为Pharmacia公司产品；柱层析用硅胶（100-200目，200-300目，300-400目）为青岛海洋化工厂产品。样品于2000年5月购于云南省罗平县，由中科院昆明植物研究所彭华研究员鉴定，标本存放于中国科学院昆明植物所标本馆。

取生姜的根与根茎20 kg，阴干后粉碎成末状，以95%乙醇渗漉提取3次，合并提取液后减压回收乙醇，得浸膏580 g。将浸膏以适量水溶解混悬后分别以石油醚、乙酸乙酯、正丁醇反复萃取。乙酸乙酯萃取物（180 g），经硅胶柱层析（2.3 kg），用石油醚∶丙酮系统梯度洗脱（0∶1→1∶0，反了v/v），得到组分A-D。其中A组分经硅胶柱层析得到化合物**7**（103 mg）和**8**（56 mg）；B组分经硅胶柱层析和Sephadex LH-20凝胶柱层析（MeOH）得到化合物**2**（2.16 g）和**3**（68 mg）；C组分经反相柱层析和Sephadex LH-20凝胶柱层析（MeOH）得到化合物**1**（26 mg），**5**（36 mg）和**6**（42 mg）。正丁醇萃取物经反复柱层析得到化合物**4**（57 mg）。

生姜内酯（**1**），$C_{13}H_{18}O_4$，白色针状结晶；mp：162-164℃，$[\alpha]_D^{25}$ = +48.75°（*c*，0.3 in $CHCl_3$），EI-MS *m*/*z*（%）：238（[M]$^+$，（3），223（8），180（41），152（26），138（40），134（47），109（47），94（100），81（100）；^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）和^{13}C NMR（100 MHz，$CDCl_3$）见表1；HR-EI-MS *m*/*z*：238.1200 [M（$C_{13}H_{18}O_4$）]，calculated，238.1205．



Fig．1 The structures of compounds **1-6**

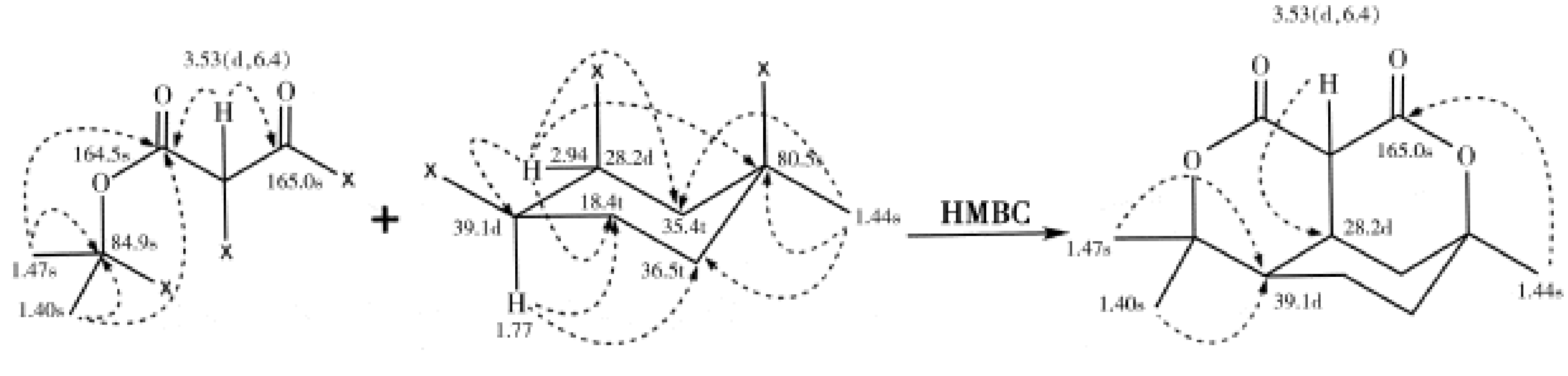


Fig . 2　Structural fragments of compound **1** and significant HMBC correlations

Table 1　The ^1H NMR, ^{13}C NMR and HMBC of compound **1** (400 MHz, in $CDCl_3$)

position	δ_H	δ_C	HMBC
1	1.44 (s)	28.1 (q)	C-2, 3, 6, 7, 13
2		80.5 (s)	
3a	1.87 (dd, J = 3.6, 14.4 Hz)	35.4 (t)	C-4, 5, 11
3b	2.01 (ddd, J = 3.2, 2.8, 14.4 Hz)		C-2, 4
4	2.94 (dd, J = 3.2, 6.4 Hz)	28.2 (d)	C-2, 3, 5, 6, 11
5	1.77 (ddd, J = 3.2, 4.8, 12.8 Hz)	39.1 (d)	C-4, 6, 7, 11
6a	1.48 (ddd, J = 4.0, 12.8, 15.2 Hz)	18.4 (t)	C-5, 7
6b	1.94 (brd, J = 15.2 Hz)		C-2, 5, 7
7a	1.59 (ddd, J = 4.4, 12.8, 13.6 Hz)	36.5 (t)	C-6
7b	2.09 (brd, J = 13.6 Hz)		C-6
8		84.9 (s)	
9	1.47 (s)	28.8 (q)	C-5, 8, 10, 12
10	1.40 (s)	26.2 (q)	C-5, 6, 8, 9
11	3.53 (d, J = 6.4 Hz)	44.3 (d)	C-4, 5, 12, 13
12		164.5 (s)	
13		165.0 (s)	

6-**姜烯酚**（**2**），$C_{17}H_{24}O_3$，**黄色粉末**；EI-MS *m*/*z* (%)：276 ([M]$^+$, 68)，205 (65)，151 (35)，137 (100)；^1H NMR (400 MHz，$CDCl_3$) δ：6.81 (1H，d，*J* = 7.9 Hz，H-5′)，6.80 (1H，d，*J* = 15.9 Hz，H-5)，6.68 (1H，d，*J* = 1.6 Hz，H-2′)，6.66 (1H，dd，*J* = 1.6，7.9 Hz，H-6′)，6.07 (1H，d，*J* = 15.9 Hz，H-4)，3.91 (3H，s，3′-OMe)，2.83 (4H，m，CH_2 × 2)，2.17 (2H，m，CH_2)，0.87 (3H，t，*J* = 6.8 Hz，H-10)；^{13}C NMR (100 MHz，$CDCl_3$) δ：199.8 (s，C-3)，147.8 (d，C-5)，146.4 (s，C-3′)，143.9 (s，C-4′)，133.2 (s，C-1)，130.3 (d，C-4)，120.8 (d，C-6′)，114.3 (d，C-5′)，111.1 (d，C-2′)，55.8 (t，3′-OMe)，42.0 (t，C-2)，32.4 (t)，31.1 (t)，29.8 (t)，27.7 (t)，22.4 (t)，13.9 (t)。(Endo *et al* . 1990)

1-**去氢姜二酮**（**3**），$C_{17}H_{22}O_4$，**黄色粉末**；EI-MS *m*/*z* (%)：290 ([M]$^+$, 78)，272 (8)，247 (6)，234 (15)，219 (76)，201 (65)，191 (85)，177 (100)；^1H NMR (400 MHz，$CDCl_3$) δ：7.51 (1H，d，*J* = 16 Hz，H-1)，7.07 (1H，dd，*J* = 1.6，8.0 Hz，H-6′)，7.00 (1H，d，*J* = 1.6 Hz，H-2′)，6.91 (1H，d，*J* = 8.0 Hz，H-5′)，6.31 (1H，d，*J* = 16 Hz，H-2)，5.62 (1H，s，H-4)，3.92 (3H，s，3′-OMe)，2.36 (2H，t，*J* = 7.5 Hz，H-6)，1.65 (2H，m，H-7)，1.32 (4H，m，H-8，9)，0.91 (3H，t，*J* = 7 Hz)。(Huang *et al* . 1991)

6-**姜磺酸**（**4**），$C_{17}H_{26}O_6S$，**黄色粉末**；^1H NMR (400 MHz，CD_3OD) δ：6.82 (1H，d，*J* = 1.6，H-2′)，6.72 (1H，d，*J* = 8.0 Hz，H-5′)，6.66 (1H，dd，*J* = 1.6，8.0，H-6′)，3.88 (3H，s，OMe)，3.32 (1H，m，H-5)，3.07 (1H，dd，*J* = 6.0，17.2 Hz，H-4)，2.82 (4H，m，H-1，2)，2.55 (1H，dd，*J* = 6.0，17.2，H-4)，1.92 (1H，m，H-6)，1.44 (1H，m，H-6)，1.28-1.42 (6H，m，H-7，8，9)，0.91 (3H，t，*J* = 6 Hz，H-10)；^{13}C NMR (100 MHz，CD_3OD) δ：211.0 (s，C-3)，148.8 (s，C-3′)，145.6 (s，C-4′)，134.1 (s，C-1′)，121.7 (d，C-6′)，116.1 (d，C-5′)，113.1 (d，C-2′)，57.1 (d，C-5)，56.4 (OMe)，46.0 (t，C-2)，44.8 (t，C-4)，33.0 (t，C-8)，32.0 (t，C-6)，30.4 (t，C-1)，27.9 (t，C-7)，23.5 (t，C-9)，14.4 (q，C-10)。

(Kikuzaki *et al*. 1991)

3, 5-二酮-1, 7-二-{(3-甲氧基-4-羟基)-苯基}-庚烷 (**5**), $C_{21}H_{24}O_6$, 黄色粉末; EI-MS *m/z* (%): 372 ([M]$^+$, 48), 150 (18), 137 (100); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.80 (2H, d, *J*=7.9 Hz, H-5′, 5″), 6.66 (2H, dd, *J*=7.9, 1.7 Hz, H-6′, 6″), 6.63 (2H, d, *J*=1.7 Hz, H-2′, 2″), 3.82 (6H, s, 3′, 3″-OMe), 2.82 (4H, t, *J*=7.6 Hz, H-1, 7), 2.71 (4H, t, *J*=7.6 Hz, H-2, 6); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 193.2 (s, C-3), 146.4 (s, C-3′, 3″), 143.9 (s, C-4′, 4″), 132.4 (s, C-1′, 1″), 120.7 (d, C-6′, 6″), 114.3 (d, C-5′, 5″), 110.9 (d, C-2′, 2″), 55.8 (q, 3′, 3″-OMe), 45.4 (t, C-4), 40.2 (t, C-1, 7), 31.2 (t, C-2, 6). (Sui *et al*. 1993)

姜酮 A (**6**), $C_{21}H_{24}O_5$, **黄色粉末**; EI-MS *m/z* (%): 356 ([M]$^+$, 26), 137 (100); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.81 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5′ or 5″), 6.79 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-6′ or 6″), 6.67 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-2′ or 2″), 6.64 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-2″ or 2′), 6.63 (1H, dd, *J*=8.0, 1.8 Hz, H-6′ or 6″), 6.65 (1H, dt, *J*=15.9, 6.8 Hz, H-5), 6.09 (1H, *J*=15.9 Hz, H-4), 3.83 (6H, s, 3′, 3″-OMe); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 199.7 (s, C-3), 146.4 (d, C-5), 146.4 (s, C-3′, 3″), 144.0 (s, C-4′ or 4″), 143.8 (s, C-4″ or 4′), 133.1 (s, C-1′ or 1″), 132.5 (s, C-1″ or 1′), 130.6 (d, C-4), 120.8 (d, C-6′ or 6″), 120.7 (d, C-6″ or 6′), 114.3 (d, C-5′, 5″), 111.1 (d, C-2′ or 2″), 110.9 (d, C-2″ or 2′), 55.8 (q, 3′, 3″-OMe), 42.0 (t), 34.4 (t), 34.1 (t), 29.8 (t)。(Kikuzaki *et al*. 1991)

〔参考文献〕

江苏新医学院编, 1977. 中药大词典 [M]. 上海: 上海科技出版社

Endo K, Kanno E, Oshima Y, 1990. Structures of antifungal diarylheptenones, gingerenones A, B, C and isogingerenone B, isolated from the rhizomes of *Zingiber officinale* [J]. *Phytochemistry*, **29**: 797—799

Huang QR, Iwamoto M *et al*. 1991. Anti-5-hydro-xytryptamine effect of gaanolactone, diterpenoid isolated from ginger [J]. *Chem Pharm Bull*, **39**: 397—379

Kikuzaki H, Kobayashi M, 1991. Diarylheptanoids from rhizomes of *Zingiber officinale* [J]. *Phytochemistry*, **30**: 3647—3651

Kikuzaki H, Nakatani N, 1996. Cyclic diarylheptanoids from rhizomes of *Zingiber officinale* [J]. *Phytochemistry*, **43**: 273—27

Sui ZH, Salto R, Li J *et al*. 1993. Inhibition of the HIV-1 and HIV-2 proteases by curcumin and curcumin boron complexes [J]. *Bioorg Med Chem*, **1**: 415—422